DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG DYS 2004/D 501 Ausl. Dr.Ku

Hochlichtechte Tinten für den digitalen Textildruck

10

15

5 Digitale Drucktechniken werden in Zukunft sowohl im textilen, als auch im nichttextilen Bereich eine immer größere Bedeutung erlangen.

Die veränderten Marktanforderungen im konventionellen Textildruck erfordern mehr Flexibilität in Design, Farbe und Lieferzeit. Dieser Entwicklung kommt die digitale Ink-Jet-Technologie entgegen. Mit den Möglichkeiten der neuen Technologie, direkt vom Computer über die Druckdüsen auf die Textilien zu drucken, ohne die Notwendigkeit Druckschablonen herzustellen, erhöht sich die Flexibilität, Effizienz und Umweltverträglichkeit der Druckverfahren. Sie erlaubt weitgehend integrierte Verfahrensschritte, verkürzt die Druckzeiten und erfüllt die Forderung nach rascher Reaktion auf Marktentwicklungen sowie weniger Zwischenstufen im Fertigungsprozess.

Beim Ink-Jet Verfahren (Tintenstrahldruck-Verfahren) verwendet man üblicherweise wässrige Tinten, die in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gespritzt werden. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren 20 (Continuous flow), bei dem ununterbrochen Tintentröpfchen generiert und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt werden und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen 25 piezoelektrischen Kristall oder ein Heizelement (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 ff und Band 21 Seiten 27 ff beschrieben. Weitere "Drop-on-Demand "-Verfahren sind das "Flatjet-Verfahren", welches z.B. in WO 99/46126 beschrieben ist, bei dem durch piezoelektrisch gesteuerte Vibration einer mit Farbstoff gefüllten Nadel Tintentropfchen auf das Substrat geschleudert werden bzw. das "Valvejet-Verfahren", bei dem der Tintenstrahl und damit die

THIS PACE ELANK (USPTO)

1AP16 Rec'd PCT/PTO 25 SEP 2006 10/594137

WO 2005/097913

5

10

15

1

Pixelverteilung über ein Ventil geregelt wird, ein solches Verfahren ist z.B. in US 4555719 beschrieben.

Für diese hochsensible Mikrotechnologie müssen maßgeschneiderte
Farbstoffzubereitungen (Tinten) entwickelt werden, die beispielsweise die hohen
Anforderungen bezüglich der Reinheit, der Teilchengröße, der Viskosität, der
Oberflächenspannung, der Leitfähigkeit, der physikalisch-chemischen Stabilität,
der thermophysikalischen Eigenschaften, dem pH-Wert, der Schaum- und
Mikroschaumfreiheit, der Farbstärke, dem Echtheitsniveau und der Lagerstabilität
erfüllen. Handelsübliche Textilfarbstoffe in Form ihrer Pulver-, Granulat- oder
Flüssigeinstellungen, wie sie für den konventionellen analogen Textildruck
eingesetzt werden, enthalten signifikante Elektrolytmengen, Entstaubungsmittel
und Stellmittel, die beim Ink-Jet- Druck zu massiven Problemen führen. Weiterhin
ergeben Farbstofftinten, wie sie für nicht textile Materialien, wie zum Beispiel
Papier, Holz, Kunststoffe, Keramik usw. eingesetzt werden nur unbefriedigende
Ergebnisse hinsichtlich der Applizierbarkeit, sowie Farbausbeute und der
Echtheiten der Drucke auf textilem Material.

Ink-Jet Tinten auf Basis von Dispersionsfarbstoffen haben einige
anwendungstechnische M\u00e4ngel bez\u00fcglich der Dispersionsstabilit\u00e4t der Tinten und der beim Druck erzielten Echtheiten, vor allem hinsichtlich der Lichtechtheit der resultierenden Drucke.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Drucktinten zur Verfügung zu stellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Tinten auf der Basis von Isoindoleninfarbstoffen, wie sie aus EP 684 289 bekannt sind, hervorragende Ergebnisse liefern.

30

25

Die vorliegende Erfindung betrifft somit neue wässrige Drucktinten für den Textildruck nach dem Ink-Jet Verfahren, die einen Isoindoleninfarbstoff der allgemeinen Formel (I) enthalten,

$$\begin{array}{c|c}
A & S & R^1 \\
N & R^2 \\
NH & R^4
\end{array}$$
(I)

worin

10

15

25

5 A für N oder einen Cyanmethylenrest,

können,

B für einen Rest der Formel C(CN)COOR⁵ oder N-R⁶ steht,

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₀-Alkyl oder C₅-C₀-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenes C₁-C₁₀-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes C₀-C₁₀-Aryloxy, CF₃, oder gegebenenfalls substituiertes Dialkylamin bedeuten oder jeweils zwei benachbarte R¹ bis R⁴-Reste zusammen mit den aromatischen Ring C-Atomen einen annelierten Benzol- oder Naphthalinring bilden, der gegebenenfalls weiter substituiert sein kann, wobei als Substituenten beispielsweise Halogen oder C₁-C₄-Alkyl genannt werden

R⁵ für einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-

Alkylrest, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl- oder Hetarylalkyl steht,

gegebenenfalls substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoff
unterbrochenes C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkyl-alkyl, oder Aralkyl
bedeutet und

der Ring D unsubstituiert ist oder wenigstens einen Substituenten trägt, welcher gegebenenfalls, zusammen mit einem weiteren Substituenten in o-Stellung und den Ring-C-Atomen, einen annelierten Benzol oder Naphthalinring bildet.

Geeignete Reste R¹ bis R⁴ sind z.B. Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Methoxy-ethyl, Methoxy-ethyl, Ethoxy-ethoxy-ethyl, Butoxy-ethyl,

Phenoxy, 2-Methyl-phenoxy, 3-Methyl-phenoxy, 4-Methyl-phenoxy, Dimethylamino, Diethylamino, Bis-(2-cyan-ethyl)-amino.

5

10

15

20

25

30

Geeignete Reste R⁵ sind z.B.: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Allyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl, 2-Isopropoxy-ethyl, 2-Butoxy-ethyl, 2-Allyloxy-ethyl, 2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethyl, 2-(2-Ethoxy-ethoxy)-ethyl, 2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethyl, 2-Cyan-ethyl, 2-(Cyan-ethoxy)-ethyl, 4-(2-Cyan-ethoxy)-butyl, 2-Ethyl-hexyl, Benzyl, Phenylethyl. 3-Phenyl-propyl, Phenoxy-ethyl, Furfuryl. Als verzweigte Reste R⁵ kommen vorzugsweise solche mit einer Methylseitenkette in Frage wie z.B.: iso-Butyl, tert.-Butyl, iso-Pentyl, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Ethoxy-2-propanol.

Geeignete Reste R⁶ sind z.B.: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Allyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, 2-Ethyl-hexyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl, 3-Methoxy-propyl, 3-Ethoxy-propyl, 3-Butoxy-propyl, 3-Phenoxy-propyl, 3-(2-Phenoxy-ethoxy)-propyl, Cyclohexyl, Cyclohexyl, Benzyl, 2-Phenyl-ethyl.

Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel (I), worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, gegebenenfalls durch 1 bis 2 Sauerstoffe unterbrochenes C₁-C₁₀-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, CF₃ oder eine Di(C₁-C₄)-Alkylaminogruppe bedeuten, R³ und R⁴ die Bedeutung von R¹ und R² haben oder zusammen mit den Ring-C-Atomen einen annelierten Benzolring bilden, R⁵ ein gegebenenfalls durch Cl, CN oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, substituiertes und gegebenenfalls durch 1 bis 2 Sauerstoffatome unterbrochenes C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl oder Hetarylalkyl ist, R⁶ ein gegebenenfalls durch gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, substituiertes gesättigtes oder ungesättigtes C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, das gegebenenfalls durch 1 bis 2 Sauerstoffe unterbrochen ist, und der Ring D unsubstituiert oder durch CN, Halogenatome, insbesondere 1 bis 4 Cl-Atome, 1 bis 2 C₁-C₁₀-Alkylreste und/oder 1 bis 2 C₁-C₁₀-Alkoxyreste oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, substituiert ist. Insbesondere ist der Ring D jedoch unsubstituiert.

5

10

15

20

Besonders bevorzugte Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) sind solche der allgemeinen Formel (II)

NC
$$S$$
 R^1
 R^2
 NH
 R^4
 R^3
 NC
 $COOR^5$
(II)

worin R¹ bis R⁵ die obige Bedeutung haben, vorzugsweise stehen R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Methoxyethyl, Ethoxy-ethyl, Butoxy-ethyl oder Phenoxy und R⁵ für n-Butyl, iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Methoxyethyl, Ethoxy-ethyl, Butoxy-ethyl, Butoxy-ethoxy-ethyl.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), die der allgemeinen Formel (III) entsprechen

$$\begin{array}{c|c}
 & S \\
 & N \\
 & N \\
 & N \\
 & N \\
 & R^{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & R^{2} \\
 & R^{3} \\
 & R^{4}
\end{array}$$
(III)

worin R¹ bis R⁵ die oben angegebene Bedeutung besitzt, vorzugsweise steht R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Methoxyethyl, Ethoxy-ethyl, Butoxy-ethyl oder Phenoxy und

R⁵ für Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Allyl, n-Butyl, iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Methoxy-ethyl, Ethoxy-ethyl, Butoxy-ethyl, Butoxy-ethoxy-ethyl.

5 Ebenfalls bevorzugt sind Farbstoffe der allgemeinene Formel (I), die der allgemeinen Formel (IV) entsprechen

NC
$$S \downarrow R^1$$
 R^2 $N \downarrow R^3$ $N \downarrow R^6$ (IV),

worin R¹ bis R⁴ und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben, vorzugsweise steht

R¹ bis R⁴ unabhāngig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Methyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Methoxy-ethyl, Ethoxy-ethyl, Butoxy-ethyl oder Phenoxy und R⁵ für Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Allyl, n-Butyl, iso-Butyl, n- und iso-

Pentyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Cyclohexyl, Methoxy-propyl, Ethoxy-propyl, 2-Phenoxy-ethyl, 3-Phenoxypropyl, 2-Phenoxy-ethoxy-propyl, Phenylethyl.

Darüber hinaus sind Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, die der allgemeinen Formel (V) entsprechen,

$$\begin{array}{c|c}
 & R^1 \\
 & R^2 \\
 & N \\
 & N \\
 & R^3 \\
 & N \\
 & R^6 \\
 & (V)$$

worin

10

15

20

R¹ bis R⁴ und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben, vorzugsweise stehen R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander fūr Wasserstoff, Chlor, Methyl, iso-Propyl,

tert.-Butyl, Cyclohexyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Methoxy-ethyl, Ethoxy-ethyl, Butoxy-ethyl oder Phenoxy und R⁶ für Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Allyl, n-Butyl, iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Cyclohexyl, Methoxy-propyl, Ethoxy-propyl, 2-Phenoxy-ethyl, 3-Phenoxypropyl, 2-Phenoxy-ethoxy-propyl, Phenylethyl.

Neben dem Farbstoff enthalten die Drucktinten 0.1 bis 20% Dispergiermittel. Als Dispergiermittel eignen sich beispielsweise sulfonierte bzw. sulfomethylierte Lignine, Formaldehydkondensate von aromatischen Sulfonsäuren,

Formaldehydkondensate von gegebenenfalls substituierten Phenolderivaten, Polyacrylate und deren Copolymere, styroloxidhaltige Polyether, modifizierte Polyurethane, Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen wie z.B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Carbonsäureamiden, Harzsäuren sowie ggf. substituierten Phenolen.

15

30

5

Für den Einsatz der Tinten im Continuous flow Verfahren kann durch Elektrolytzusatz eine Leitfähigkeit von 0,5 bis 25 mS/cm eingestellt werden. Als Elektrolyt eignen sich beispielsweise: Lithiumnitrat oder Kaliumnitrat.

- Die erfindungsgemäßen Farbstofftinten können organische Lösungsmittel mit einem Gesamtgehalt von 1-60%, bevorzugt von 5-40 Gew.-% enthalten.

 Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise

 Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, tert.

 Butanol, 1-Pentanol, Benzylalkohol, 2-Butoxyethanol, 2-(2-
- 25 Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, 2- (2-Propoxyethoxy)ethanol;

mehrwertige Alkohole z. B.: 1,2-Ethandiol, 1,2,3-Propantriol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, 1,2-Octandiol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan;

Polyalkylenglykole, z. B.: Polyethylenglykol und Polypropylenglykol sowie deren Copolymere, Alkylenglykole mit 2 bis 8 Alkylengruppen sowie

entsprechende Thioetherverbindungen, z. B.: Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Thioglykol, Thiodiglykol, Butyldiglykol, Butyltriglykol, Hexylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol,;

- niedrige Alkylether mehrwertiger Alkohole, z. B.: Ethylenglykolmonomethylether, 5 Ethylenglykol-monoethylether, Ethylenglykol-monobutylether, Diethylenglykol-monoethylether, Diethylenglykol-monomethylether, Diethylenglykol-monohexylether, Diethylenglykol-monobutylether, Triethylenglykol-monobutylether, Triethylenglykol-monomethylether, 10 Tripropylenglykol-monomethylether, Tetraethylenglykol-monomethylether, Tetraethylenglykol-dimethylether, Tetraethylenglykol-monobutylether, Propylenglykol-monoethylether, Propylenglykol-monomethylether, Tripropylenglykol-isopropylether, Propylenglykol-monobutylether, z. B.: Polyethylenglykol-monomethylether, Polyalkylenglykolether, wie 15 Polypropylenglykol-glycerolether, Polyethylenglyko-Itridecylether, Polyethylenglykol-nonylphenylether;
 - Amine, wie z. B.: Methylamin, Ethylamin, Triethylamin, Diethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Acetylethanolamin, N-Formylethanolamin, Ethylendiamin,
- 20 Harnstoffderivate, wie z. B.: Harnstoff, Thioharnstoff, N-Methylharnstoff, N,N'-epsilon Dimethylharnstoff, Ethylenharnstoff, 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff; Amide, wie z. B.: Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Acetamid; Ketone oder Ketoalkohole, wie z. B.: Aceton, Diacetonalkohol; cyclische Ether, wie z. B.; Tetrahydrofuran, gamma-Butyrolacton,
 - ferner Sulfolan, Dimethylsulfolan, Methylsulfolan, 2,4-Dimethylsulfolan, Dimethylsulfon, Butadiensulfon, Dimethylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, N-Cyclohexyl-Pyrrolidon, N-Methyl-2-Pyrrolidon, N-Ethyl-Pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, 1-(2-Hydroxyethyl)-2- Pyrrolidon, 1-(3-Hydroxypropyl)-2-Pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolinon, 1,3-
- Dimethyl-2-imidazolidinon, 1,3- Dimethyl-2-imidazolinon, 1,3Bismethoxymethylimidazolidin, Pyridin, Piperidin, Butyrolaceton,
 Ethylendiamintetraacetat.

epsilon-Caprolactam;

25

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Drucktinten die üblichen Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Viskositätsmoderatoren um Viskositäten im Bereich von 1 bis 40,0 mPa·s in einem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C einzustellen. Bevorzugte Tinten haben eine Viskosität von 1 bis 20 mPa·s und besonders bevorzugte Tinten haben eine Viskosität von 1 bis 15 mPa·s.

Als Viskositätsmoderatoren eignen sich rheologische Additive, beispielsweise:
Polyvinylcaprolactam oder Polyvinylpyrrolidon sowie deren Copolymere,
Polyetherpolyol, Assoziativverdicker, Polyharnstoff, Polyurethan,
Natriumalginate, modifizierte Galaktomannane, Polyetherharnstoff, Polyurethan,
nichtionogene Celluloseether.

5

10

15

20

25

30

Als weitere Zusätze können die erfindungsgemäßen Tinten oberflächenaktive Substanzen zur Einstellung von Oberflächenspannungen von 20 bis 65 mN/m enthalten, die in Abhängigkeit von dem verwendeten Verfahren (Thermo- oder Piezotechnologie) gegebenenfalls angepasst werden.

Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich beispielsweise: ionogene und nichtionogene Tenside.

Zusätzlich können die Tinten zur Verbesserung der Lichtechtheit UVabsorbierende Substanzen enthalten. Geeignet sind beispielsweise ggf. substituierte Benzophenone, ggf. substituierte Benztriazole, ggf. substituierte Benztriazine sowie UV-Stabilisatoren auf der Basis sterisch gehinderter Amine (HALS-Typ).

Weiterhin können die Tinten noch übliche Zusätze, wie beispielsweise Stoffe zur Hemmung des Pilz- und Bakterienwachstums und/oder Entschäumer wie z.B. Polyethersiloxan-Copolymere oder organisch modifizierte Polysiloxane enthalten.

Die Tinten können in üblicher Weise durch Zerkleinern der entsprechenden Farbstoffes in Gegenwart eines oder mehrerer Dispergiermittel sowie Wasser in einem Mahlaggregat hergestellt werden. Die anderen Tintenbestandteile können

sowohl vor, während oder nach dem Mahlprozess zugegeben werden. Als Mahlaggregate eignen sich besonders Rührwerkskugelmühlen, in denen Perlen mit einem Durchmesser von 0,05 mm bis 2,0 mm, bevorzugt kleiner als 1,0 mm eingesetzt werden. Bevorzugt wird für den Mahlprozess ein konzentrierterer Tintenteig hergestellt, der nach dem Mahlvorgang weiter auf die Endzusammensetzung verdünnt wird. Die so erhaltene Tinte kann entweder direkt eingesetzt, einer weiteren Reinigung (z.B. Filtration) unterworfen werden oder der Mahlvorgang durch Weiterbehandlung im Mahlaggregat fortgeführt werden.

10

15

Die erfindungsgemäßen Farbstofftinten eignen sich für den Einsatz in Tintenstrahl- Druckverfahren zum Bedrucken der verschiedensten unbehandelten oder auch vorpräparierten Polyester-, Polyamid-, Acetat, Triacetat- oder Polyurethanmaterialien, insbesondere von Polyester-Materialien. Die erfindungsgemäßen Drucktinten sind auch zum Bedrucken der eben erwähnten Fasern in Mischgewebe geeignet., z. B. von Gemischen aus Baumwolle und Polyester.

Die Vorbehandlung des textilen Substrates erfolgt vor dem Bedrucken mit

Verdickungsmittel, die das Fliessen der Motive beim Aufbringen der Druckfarbe verhindern, dies sind beispielsweise Natriumalginate, modifizierte Polyacrylate oder hochveretherte Galaktomannane, und/oder Substanzen, die die Fixierausbeute erhöhen.

Diese Reagenzien zur Vorpräparierung werden mit geeigneten Auftragsgeräten, beispielsweise mit einem 2- oder 3-Walzenfoulard, mit berührungslosen Sprühtechnologien, mittels Schaumauftrag oder mit entsprechend angepassten Ink- Jet Technologien in definierter Menge gleichmäßig auf das textile Substrat aufgebracht und anschließend getrocknet.

30

Nach dem Bedrucken kann das textile Fasermaterial bei 80 bis 150 °C getrockret und/oder anschließend fixiert werden. Die Fixierung der mit Dispersionsfarbstoffen hergestellten Ink-Jet-Drucke erfolgt bei erhöhter

Temperatur, mit Sattdampf, mit überhitztem Dampf, mit Heißluft, mit Druckdampf, mit Mikrowellen, mit Infrarotstrahlung, mit Laser- oder Elektronenstrahlen oder mit anderen geeigneten Energieübertragungsarten.

- Im Anschluss an die Fixierung kann eine Drucknachbehandlung durchgeführt werden, die zu einer Verbesserung der Echtheiten sowie einem einwandfreien Weißfond führt.
- Die mit den erfindungsgemäßen Farbstofftinten hergestellten Drucke besitzen,
 insbesondere auf synthetischen Fasermaterialien, eine hohe Farbstärke, eine gute
 Licht- und Heißlichtechtheit, sehr gute Nassechtheitseigenschaften wie Wasch-,
 Wasser-, Seewasser-, Wetter- und Schweißechtheiten, sowie eine gute
 Trockenfixierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit.
- Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

20 Allgemeine Vorgehensweise:

Herstellung eines Tintenteiges (enthält 25% Farbstoff): Zu 125 g Farbstoff werden zusammen mit X Gewichtsäquivalenten (1 Gewichtsäquivalent entspricht 125 g) Dispergiermittel/Dispergiermittelmischung und 375-125X g

25 demineralisiertem Wasser vermengt und in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen, so dass die mittlere Partikelgröße < 250 nm und die maximale Partikelgröße kleiner als 1 µm wird. Bei der Mahlung des Tintenteiges können bereits weitere Additive wie Biozide, Entschäumer,... sowie Teile der eingesetzten organischen Lösungsmittel zugesetzt werden.

30

Zum so hergestellten Tintenteig (enthaltend 25% Farbstoff) werden die sonstigen Tintenbestandteile (Organische Lösungsmittel, sonstige Additive, Wasser) gegeben und durch Anschlagen im Dissolver gründlich vermengt. Nach

12

Filtration durch einen handelsüblichen Papierfilter (Macherey-Nagel MN-614) sind die Tinten einsatzbereit.

Beispiel 1

- 5 Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend
 - 3,5% des Farbstoffes (1)

2,5% Dispergiermittel Disperbyk 190

15 30% 1,5-Pentandiol

5% Diethylenglykolmonomethylether

0,01 % Biozid Mergal K9N

58,99% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Piezo) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitztem Dampf bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet.

Beispiel 2

20

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatiösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert-und-dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener

Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend

2% des Farbstoffes (2)

5 1% Dispergiermittel Tego Dispers 740 W

20% Glycerin

0,01 % Biozid Mergal K9N

76,99% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Bubble-Jet) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitztem Dampf bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

15

20

10

Beispiel 3

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%.

Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend

7% des Farbstoffes (2)

3% Dispergiermittel Tamol

25 30% Diethylenglykol

0,01 % Biozid Mergal K9N

59,99% Wasser____

mit einem Drop-on-Demand (Piezo) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird

vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitztem Dampf bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

Beispiel 4

5

10

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend 1% des Farbstoffes (2)

0,6% Dispergiermittel Tego Dispers 760 W15% Polyethylenglykol 4000,01 % Biozid Mergal K9N83,39% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Bubble-Jet) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitztem Dampf bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

25

30

20

Beispiel 5

5% des Farbstoffes (2)

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend

2% Dispergiermittel Ultrazine NA (Ligninsulfonat, Borregaard)

15% Polyethylenglykol 400

0,01 % Biozid Mergal K9N

77,99% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Piezo) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitztem Dampf bei 175 ℃ während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

Beispiel 6

15

20

25

30

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend 4% des Farbstoffes (2)

1% Dispergiermittel Ultrazine NA (Ligninsulfonat, Borregaard)

1% Dispergiermittel Tego Dispers 650

0,01 % Biozid Mergal K9N

83,99% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Flatjet) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfs bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

Beispiel 7

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-

12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend 3% des Farbstoffes (3)

3% Dispergiermittel Disperbyk 190

10 10% Polyethylenglykol 400

20% Propylenglykol

0,01 % Biozid Mergal K9N

63,99% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Piezo) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfs bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

20

25

15

5

Beispiel 8

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend

9% des Farbstoffes (3)

3% Dispergiermittel Tego Dispers 740 W

5% Polyethylenglykol 20010% Ethylenglykol0,01 % Biozid Mergal K9N

72,99% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Piezo) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfs bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

Beispiel 9

15

20

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltenden 5% des Farbstoffes (4)

5% Dispergiermittel Tamol

10% 1,2-Hexandiol

20% N-Methylpyrrolidon

25 0,01 % Biozid Mergal K9N

59,99% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Bubble Jet) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druckwird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfs bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch

reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

5 Beispiel 10

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%.

10 Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend

2% des Farbstoffes (3)

2% des Farbstoffes (4)

2% Dispergiermittel Ultrazine NA (Ligninsulfonat, Borregaard)

15 10% Diethylenglykol

20% Sulfolan

2% Harnstoff

0,01 % Biozid Mergal K9N

61,99% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Bubble Jet) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfs bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

Beispiel 11

30

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%.

Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend

1,5% des Farbstoffes (3)

2,5% des Farbstoffes (4)

2% Dispsergiermittel Tego Dispers 760 W

0.5 % Dispergiermittel Tego Dispers 650

5 20% Glycerin

5% Diethylenglykol

0.2% Surfynol 104 E (Air Products)

0,01 % Biozid Mergal K9N

68,29% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Piezo) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfs bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelborangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

Beispiel 12

20

25

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatiösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend 3% des Farbstoffes (5)

2% Dispergiermittel Ultrazine NA (Ligninsulfonat, Borregaard)

15% Propylenglykol

5% Polyethylenglykol 800

0,01 % Biozid Mergal K9N

74,99% Wasser

mit einem Drop-on-Demand (Valvejet) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfs bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet. Man erhält einen hochbrillanten, gelben, fluoreszierenden Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

Beispiel 13

Ein textiles Flächengebilde, bestehend aus Polyester wird mit einer Flotte bestehend aus 50g/l einer 8%igen Natriumalginatlösung, 100 g/l einer 8-12%igen Kernmehretherlösung und 5g/l Mononatriumphosphat in Wasser foulardiert und dann getrocknet. Die Flottenaufnahme beträgt 70%. Auf das so vorbehandelte Textil wird eine nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellte wässrige Tinte, enthaltend 6% des Farbstoffes (6)

1.5% Dispergiermittel Disperbyk 190

10% 2-Propanol

20 20% Polyethylenglykol 200

0,01 % Biozid Mergal K9N

62,49% Wasser

25

mit einem Drop-on-Demand (Piezo) Inkjet Druckkopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet. Die Fixierung erfolgt mittels überhitzten Dampfs bei 175 °C während 7 Minuten. Anschließend wird der Druck einer alkalisch reduktiven Nachbehandlung unterzogen, warm gespült und dann getrocknet.

Man erhält einen hochbrillanten, orangen Druck mit hervorragenden Gebrauchs- und Heißlichtechtheiten.

Patentansprüche:

1. Wässrige Drucktinten für den Textildruck nach dem Ink-Jet-Verfahren, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (I)

10 worin

25

5

A __für_N oder_einen Cyanmethylenrest,

B für einen Rest der Formel C(CN)COOR⁵ oder N-R⁶ steht,

15 substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenes C₁-C₁₀-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₀-Aryloxy, CF₃, oder gegebenenfalls substituiertes Dialkylamin bedeuten oder jeweils zwei benachbarte R¹ bis R⁴-Reste zusammen mit den aromatischen Ring C-Atomen einen annelierten Benzol oder Naphthalinring bilden, der gegebenenfalls weiter substituiert ist,

 $m R^5$ für einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen, gesättigten oder ungesättigten $\rm C_1$ - $\rm C_{20}$ -Alkylrest, $\rm C_6$ - $\rm C_{10}$ -Aryl- $\rm C_1$ - $\rm C_{10}$ -alkyl oder Hetarylalkyl steht,

gegebenenfalls substituiertes und gegebenenfalls durch Sauerstoff
unterbrochenes C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkyl-alkyl, oder Aralkyl bedeutet und

der Ring D unsubstituiert ist oder wenigstens einen Substituenten trägt,

welcher gegebenenfalls, zusammen mit einem weiteren Substituenten in ortho-Stellung und den Ring-C-Atomen, einen annelierten Benzol oder Naphthalinring bildet,

- Wässrige Drucktinten für den Textildruck nach dem Ink-Jet-Verfahren 5 2. enthaltend Farbstoffe der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, gegebenenfalls durch 1 bis 2 Sauerstoffe unterbrochenes C1-C10-Alkoxy, 10 gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, CF₃ oder eine Di(C₁-C₄)-Alkylaminogruppe bedeuten, R³ und R⁴ die Bedeutung von R¹ und R² haben oder zusammen mit den Ring-C-Atomen einen annelierten Benzolring bilden, R⁵ einen gegebenenfalls durch CI, CN oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, substituiertes und gegebenenfalls durch 1 bis 2 Sauerstoffatome 15 unterbrochenes C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl oder Hetarylalkyl, R⁶ für einen gegebenenfalls durch gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, substituiertes gesättigtes oder ungesättigtes C₁-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 2 Sauerstoffe unterbrochen ist, steht und 20 Ring D unsubstituiert oder durch CN, Halogenatome, insbesondere 1 bis 4 Cl-Atomen, 1 bis 2 C₁-C₁₀-Alkylreste und/oder 1 bis 2 C₁-C₁₀-Alkoxyreste oder einen Phenylrest substituiert ist, die gegebenenfalls jeweils durch 1 bis 2 Sauerstoffatome unterbrochen sind.
- 25 3. Wässrige Drucktinten für den Textildruck nach dem Ink-Jet-Verfahren enthaltend Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel (II)

NC
$$S$$
 R^1 R^2 R^3 R^4 R^3 R^4 R^5 R^6 R^7 R^8 R^8 R^8 R^8 R^8

worin R¹ bis R⁵ die Bedeutungen gemäß Anspruch 1 haben.

 Wässrige Drucktinten für den Textildruck nach dem Ink-Jet-Verfahren enthaltend Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel (III)

- 10 worin R¹ bis R⁵ die Bedeutungen gemäß Anspruch 1 besitzen.
 - 5. Wässrige Drucktinten für den Textildruck nach dem Ink-Jet-Verfahren enthaltend Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel (IV)

NC S
$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^2 \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^4 \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^4 (IV),

15

worin R¹ bis R⁴ und R⁶ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5

25

6. Wässrige Drucktinten für den Textildruck nach dem Ink-Jet-Verfahren enthaltend Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel (V)

worin R¹ bis R⁴ und R⁶ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

- 7. Wässrige Drucktinten für den Textildruck nach dem Ink Jet Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 enthaltend einen oder mehrere Dispersionsfarbstoffe der allgemeinen Formel (1) in Mengen von 0,01 Gew.% bis 40 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinten.
- 8. Wässrige Drucktinten für den Textildruck nach dem Ink-Jet-Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1-7, enthaltend 0,1-20 Gew.% eines Dispergiermittels sowie 1% bis 60% organische Lösungsmittel bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.
- 9. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Ink-Jet-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass eine Drucktinte gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Einsatz kommt.



Interpional Application No PCT/EP2005/003016

| A. CLASSII IPC 7 | FICATION OF SUBJECT MATTER C09B57/04 C09D11/00 D06P5/30 | | | | | | |
|--|--|---|-----------------------|--|--|--|--|
| | | | | | | | |
| According to | International Patent Classification (IPC) or to both national classification | ation and IPC | | | | | |
| | SEARCHED | | | | | | |
| IPC 7 | Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09B C09D D06P | | | | | | |
| Documentat | ion searched other than minimum documentation to the extent that so | uch documents are included in the fields se | arched | | | | |
| | Documentation searched office than minimized documentation to the extent that south coordinates are included. It file tipies searched | | | | | | |
| Electronic d | ata base consulted during the international search (name of data bas | se and, where practical, search terms used) | | | | | |
| EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | | | | | | |
| C. DOCUM | ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | | | |
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele | evant passages | Relevant to claim No. | | | | |
| A | US 5 716 446 A (ALFTER ET AL) 10 February 1998 (1998-02-10) column 7, lines 10-15; claim 1 | | 1 | | | | |
| | · | | | | | | |
| | | | | | | | |
| Furti | ner documents are listed in the continuation of box C. | χ Patent family members are listed in | n annex. | | | | |
| *A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E' earlier document but published on or after the international filing date "L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another cliation or other special reason (as specified) "O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document is combined with one or more other such documents; such combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "B' document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "B' document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search "T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theo | | | | | | | |
| 6 | June 2005 | 10/06/2005 | | | | | |
| Name and a | Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fay: (431-70) 340-3016 Von Kuzenko, M | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interplonal Application No PCT/EP2005/003016

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------|---|--|
| US 5716446 | A | 10-02-1998 | DE DE EP JP | 19516804 A1 59602272 D1 0742217 A1 8337731 A | 14-11-1996 29-07-1999 13-11-1996 24-12-1996 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09B57/04 C09D11/00 D06P5/30 | | | | | | |
|--|--|---|--------------------|--|--|--|
| | | | | | | |
| Nach der Int | ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass | sifikation und der IPK | | | | |
| | RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol | in) | | | | |
| IPK 7 | CO9B CO9D DO6P | e j | | | | |
| | te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sov | well disease unter die rechamblesten Cableto | fallon | | | |
| Hecherchier | te aber nicht zum Mindesipfülsion gehörende Veröllentlichlungen, sow | Mes alese milet die techerchierten Genete | auen | | | |
| Während de | er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na | ame der Datenbank und evtl. verwendete S | Suchbegriffe) | | | |
| EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | | | | | |
| C. ALS WE | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | | | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe | der in Betracht kommenden Telle | Betr. Anspruch Nr. | | | |
| A | US 5 716 446 A (ALFTER ET AL) 10. Februar 1998 (1998-02-10) Spalte 7, Zeilen 10-15; Anspruch | 1 | 1 | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen | | | | | | |
| Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist stand mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelnaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht eine Benutzung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Pri | | | | | | |
| | Abschlusses der Internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Re | Cherchennenchis | | | |
| | 5. Juni 2005 | 10/06/2005 | | | | |
| Name und | Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europälsches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bedlensteter Von Kuzenko, M | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Interponates Aktenzeichen
PCT/EP2005/003016

| lm.Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|----------------------|---|--|
| US 5716446 | A | 10-02-1998 | DE DE EP JP | 19516804 A1 59602272 D1 0742217 A1 8337731 A | 14-11-1996 29-07-1999 13-11-1996 24-12-1996 |

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Januar 2004)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

en son content out under